

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2502091

(22) 22.04.2025

(46) Бюл. 226, 2025

(71) Маматов Эргаш Джумаевич (TJ)

(72) Маматов Э.Дж. (TJ); Назарзода С.Г. (TJ); Назаров А.О. (TJ); Расулзода С.П. (TJ); Шерзода С. (TJ); Махмадов Х.Р. (TJ); Низомов И.М. (TJ); Жумаев М.Т. (TJ)

(73) Маматов Эргаш Джумаевич (TJ)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО
ОКСИДА КРЕМНИЯ (КВАРЦА) И БОРНОЙ
КИСЛОТЫ**(56) 1. Patent Number: 1363511 (CN). Process for preparing fluorine compound and SiO₂ from sodium fluorosilicate. Application CN 02112659 events. Publication 14.08.2002.

2. Патент (РФ) ⁽¹⁹⁾ RU ⁽¹¹⁾ № 2 280 614⁽¹³⁾ С1. Способ получения аморфного диоксида кремния. Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Савельев С.Б. Государственное учреждение - Институт химии Дальневосточного отделения РАН Заявка 2005103370/15, 09.02.2005. Оpubл: 27.07.2006. Бюл. № 21.

3. United States ⁽¹⁹⁾ Patent ⁽¹¹⁾ Number: 4,981,664. Method of production of high purity silica and ammonium fluoride. Paul C. Chieng, Terre Haute, Ind. International Minerals & Chemical Corporation, Northbrook, Ill. Application filed by International Minerals and Chemical Corp. Application US07/181,380 events. Publication Jan. 1, 1991.

4. United States ⁽¹⁹⁾ Patent ⁽¹¹⁾ Number: 4,465,657. Process for the preparation of pure silicon dioxide and silicon dioxide obtained by applying this process. Ruud Spijker, Heemskerk, Netherlands. Unie van Kunststofabrieken B.V., Utrecht, Netherlands. Date of Patent: 4,465,657 Aug. 14, 1984. Appl. No.: 493,592.

5. European patent application. © Publication number: 0 113 1 37 A1. Process for the preparation of pure silica. Abraham Van Montfoort, Cornelis Antonius, Maria Weterings. Chemical & Material Sciences. Publication 1984-07-11. Application filed by 1983-11-29.

6. United States ⁽¹⁹⁾ Patent ⁽¹¹⁾ Number: 5,458,864. Process for producing high-purity silica by reacting crude silica with ammonium fluoride. Makoto Tsugen; Kenji Tanimoto, of both Fuchu, Masao Kubo, Tokyo, all of

2

Japan. Nissan Chemical Industries Ltd., Tokyo, Japan. Date of Patent: Oct. 17, 1995. Appl. No.: 68,166.

7. United States ⁽¹⁹⁾ Patent ⁽¹⁰⁾ Patent No.: US 6,217,840 B1. Production of fumed silica. Robert J. Barnett, Goldendale, WA (US); Michael B. Mezner, Sandy, OR (US). Goldendale Aluminum Company, WA (US). Date of Patent: Apr. 17, 2001. Appl. No.: 09/374,546.

8. United States ⁽¹⁹⁾ Patent ⁽¹⁰⁾ Patent No.: US 6,797,249 B2. Process for the preparation of amorphous silica. Joshua Samuel, Jerusalem (IL). Promeks AS, Frekhaug (NO). Date of Patent: Sep. 28, 2004. Appl. No.: 10/182,775.

(57) Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам получения чистого кварца, борной кислоты и ангидрита, используемых в производстве стекла, стекловолокна, фарфоровых изделий, строительного и огнеупорного кирпича, в медицине и других отраслях народного хозяйства.

Сущность изобретения заключается в том, что, с начала получают концентрат боросиликатной руды методом обогащения боросиликатной руды месторождения Ак-Архар. Полученную концентрат боросиликатной руды перемешивая с концентрированной серной кислотой в массовом соотношении 0.35:1 подвергают разложению спеканием при температуре 130-150°C в течении 2 часа. Полученного спека измельчают и выщелачивают подкисленной водой при соотношении Т:Ж=1:10, в температуре 30-50°C в течение 30 мин, до достижения конечной величины pH раствора до 5.5-6.0. Пульпу промывая несколько раз отделяют растворимой части и разделяют водную и твердую часть друг от друга. Твердую часть сушат, перемешивая с борной кислотой в соотношении 1:1 расплавляют при температуре 850-900°C. Полученную расплав растворяют и осаждают оксид кремния, обжигают при температуре 920-950°C получают чистый оксид кварца. Из водной части пульпы фильтрованием отделяют сульфат кальция CaSO₄·nH₂O, сушат и обжигая при температуре 800-900°C получают ангидрит. Из жидкой части фильтрата осаждают соли алюминия и железа фильтрованием отделяют и сушат, перекристаллизацией из нее осаждают борную кислоту, фильтрованием отделяют, кальцинируя, получают чистую борную кислоту.

Изобретение относится к неорганической химии, в частности к способам получения чистого кварца, борной кислоты и ангидрита, используемых в производстве стекла, стекловолокна, фарфоровых изделий, строительного и огнеупорного кирпича, в медицине и других отраслях народного хозяйства.

Выбор способа получения из концентрата высококремнистого боросиликатного сырья, борную кислоту, ангидрита и оксида кремния (в аморфную форму) определяется их свойствами и целями дальнейшего применения получаемых продуктов.

Наибольшее распространение получили жидкофазные способы получения аморфного диоксида кремния, в основе которых лежит процесс гидролиза различных соединений кремния, в том числе являющихся побочными продуктами вскрытия различных минералов.

Известен способ получения аморфного диоксида кремния из раствора гексафторосиликата натрия [1], включающий его взаимодействие с фторидом аммония, последующую аммонизацию раствора с получением суспензии из фторида натрия и диоксида кремния в растворе фторида аммония и ступенчатое отделение полученных продуктов друг от друга.

К недостаткам способа относятся образования больших объемов перерабатываемых растворов и большие объемы некондиционного фторида аммония.

Известен также способ получения аморфного диоксида кремния из раствора гексафторосиликата аммония (ГФСА) путем щелочного гидролиза с образованием осадка кремнезема [2] и его отделения от раствора. Данный способ является, как правило, дополнительной стадией переработки минерального сырья фторидными методами. Согласно этим способам собранный на стадии обескремнивания исходного сырья гексафторосиликат аммония растворяют в воде и после выщелачивания отделяют образовавшийся белый осадок диоксида кремния. Выщелачивание осуществляют аммиачной водой в определенном соотношении или аммиаком (аммонизация).

К недостаткам описанного способа относятся использования аммиака и, как следствие, необходимость в дорогостоящей кислотостойкой аппаратуре, а также образование отходов в больших объемах и необходимость их утилизации.

Известен способ, в котором для повышения чистоты получаемого диоксида кремния предложены различные модификации жидкофазного способа, касающиеся условий его проведения [3]. Например, путем применения особо чистого гексафторосиликата аммония (далее ГФСА), полученного путем пропускания SiF_4 - содержащего газа в раствор фторида аммония или в предварительно очищенную воду с получением кремнефтористой кислоты и последующим взаимодействием ее с гидроксидом аммония, выделения образовавшегося ГФСА в твердом виде, перекристаллизацией последнего и последующей аммонизацией его раствора при нагревании в течение

времени, достаточного для образования и осаждения аморфного диоксида кремния.

К недостаткам описанного способа относятся необходимость использования особо чистого ГФСА и кислотостойкой (фтористой) аппаратуры и организация переработки получаемых отходов.

Известен способ для повышения чистоты получаемого продукта [4], согласно которому на первой стадии к раствору кремнефтористой кислоты добавляют гидроксид аммония для удаления образовавшегося продукта, а на второй - в отфильтрованном растворе проводят осаждения диоксида кремния. Недостатком способа является большие потери конечного продукта.

Снижение потери в процесс получения чистого кремнезема [5] позволяет введение в раствор хелатообразующего компонента перед стадией аммонизации. Недостатком способа является то, что этот способ не позволяет очистить диоксид от сульфатных или фосфатных анионных групп.

Известен способ получения высокочистого диоксида кремния путем взаимодействия неочищенного природного кремнезема с фторидом аммония [6], бифторидом аммония или их смесью в водном растворе с образованием раствора гексафторосиликата аммония, который после соответствующей очистки подвергают аммонизации с образованием осадка аморфного диоксида кремния высокой чистоты.

Недостатком данного способа является то, что жидкофазные способы получения диоксида кремния требуют в дальнейшем регенерации образующихся фторидных растворов, а получаемый диоксид кремния содержит не менее 6% фтора, удаление которого из-за структуры образующегося осадка затруднено. Даже после многократного промывания продукта не удается снизить содержание фтора в нем ниже 3%.

Известен способ получения аморфного диоксида из кварца или некристаллических кремнийсодержащих материалов [7] путем нагревания их с хлоридом кальция при температуре 900-1200°C в присутствии водяного пара с образованием $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y$. Образовавшееся твердое соединение затем выщелачивают соляной кислотой до образования раствора хлористого кальция и твердого остатка диоксида кремния и отделяют нерастворимый диоксид кремния от раствора.

Недостатком данного способа является процесс нагрева при высоких температурах в присутствии водяного пара.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения мелкодисперсного SiO_2 , включающий автоклавное выщелачивание твердых кремнийсодержащих продуктов и фторсодержащих соединений [8], выбранных из группы фторалюминат натрия, криолит, фторсиликат алюминия, бифторид аммония, натрий-алюминий кремнийфторид, натрий фторсиликат, натрий алюминат и тригидрат алюминия совместно с бифторидом аммония или фторсиликатом натрия или их смесь, в мольном соотношении от 1 до 1,5 в растворе

концентрированной серной кислоты. Выделяющиеся при этом газообразные продукты: тетрафторид кремния, фтористый водород и пары воды, в присутствии кислорода нагревают до 600-1020°C до образования мелкодисперсного диоксида кремния.

Однако известный способ технологически сложен, так как требует соответствующего аппаратного оформления, энергозатратен и связан с повышенными мерами техники безопасности из-за применения концентрированной серной кислоты и последующей утилизации фторсодержащих газов, а также высоких температур и давления.

Данный способ направлен на совместном получение чистого кварца, борной кислоты и ангидрита путем спекания концентрата боросиликатной руды при температурах 130-150°C.

Изобретения относится к способам совместного получения чистого кварца, борной кислоты и ангидрита из концентрата боросиликатной руды месторождения Ак-Архар Таджикистана.

Задача изобретения заключается в разработке безотходной технологии переработки получения чистого кварца, борной кислоты и ангидрита из концентрата боросиликатной руды способом спекания.

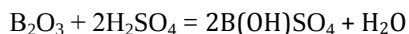
Поставленная задача изобретения решается предлагаемым способом спекания концентрата боросиликатной руды при температуре 130-150°C с последующей водной обработкой полученного саморассыпающегося спека.

Полученный ранее нами концентрат боросиликатной руды имеет следующий химический состав в мас. %: SiO₂-47,8, Al₂O₃-2,45, Fe₂O₃-2,67, FeO- 1,68, MnO-0,34, CaO-23,6, B₂O₃-17,41, ппп-3,56.

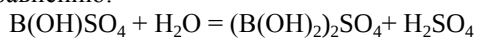
Исследование показали, что бор образует только кислородные и реже - фтористые соединения. Из-за отсутствия у него сидерофильной способности, он не образует сульфатов и сульфидов. В этом направлении одним из его важнейших свойств является способность к комплексобразованию.

В связи, с чем считаем вероятным образование промежуточных комплексных соединений бора при взаимодействии оксида бора с концентрированной серной кислоты при совместном спекании.

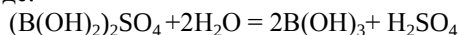
Образования борной кислоты и извлечение оксида бора можно представить в виде следующих реакций:



На наш взгляд, реакция между оксидом бора и серной кислотой при разложении концентрата боросиликатной руды протекает в три стадии, сначала образуется дигидрокосульфат бора из-за сильной кислотности раствора, который затем, взаимодействуя с водой, образует гидрокосульфат бора по уравнению:



Дигидрокосульфат бора в свою очередь взаимодействуя с водой образует борную кислоту в кислой среде:



Принципиальная технологическая схема комплексной безотходной технологии переработки

концентрата боросиликатной руды способом спекания приведена на **Фиг.**

Способ спекания осуществляется следующим образом.

Сущность изобретения заключается в том, что, с начала получили концентрат боросиликатной руды методом флотации, изучили состав и структуру полученного концентрата химическим и физико-химическими методами анализа. С начала концентрат увлажняли водой и перемешивали с концентрированной серной кислотой в массовом соотношении 0,35:1 разлагали спеканием при температурах 130-150°C в течении 2 часа.

При перемешивании и последующей спекании предварительно увлажненного концентрата боросиликатной руды с серной кислотой разрушаются основные породообразующие минералы - данбурит, датолит и аксинит. При этом в реакционной зоне освобождаются оксиды бора, кальция и кремния взаимодействуя с кислотой, образует сульфат кальция, борной кислоты и кремнезема. Как показали проведенные эксперименты, в основе заявляемого способа лежит реакция химического превращения минералов (данбурита - CaB₂Si₂O₈, датолита - CaB(SiO₄)(OH) и аксинита - Ca₂(FeMn)Al₂BO₃(Si₄O₁₂)) концентрата боросиликатной руды по реакции: CaB₂Si₂O₈ + 4H₂O + H₂SO₄ → CaSO₄·nH₂O + 2H₃BO₃ + 2SiO₂ + H₂O
2CaB(SiO₄)(OH) + 4H₂O + 2H₂SO₄ → 2CaSO₄·2H₂O + 2H₃BO₃ + 2SiO₂ + 2H₂O
2Ca₂(FeMn)Al₂BO₃(Si₄O₁₂) + H₂O + 14H₂SO₄ → 4CaSO₄·nH₂O + 2FeSO₄ + 2MnSO₄ + 2H₃BO₃ + 2Al₂(SO₄)₃ + 8SiO₂ + 11H₂O
где n - количество молекул воды.

Образующиеся в последствие спекания концентрата боросиликатной руды летучее соединение оказалось пары серной кислоты, которую конденсировали в обратном холодильнике и в дальнейшем использовали в процессе водной обработки спека.

Полученного спека измельчая до порошка выщелачивали подкисленной (добавлением конденсированных в обратном холодильнике кислотой) водой при соотношении Т:Ж=1:10, в температуре 30-50°C в течение 30 мин, до достижения конечной величины pH раствора до 5,5-6,0. Затем пульпу промывая несколько раз для полного удаления растворимой части, разделяли водную и твердую часть друг от друга. Твердую часть остатка сушили, после сушки перемешивая с борной кислотой в соотношении 1:1 расплавляли при температуре 850-900°C. Полученную расплав растворяли в водяной бане с раствором (1:2) соляной кислоты, упаривая раствор, получили влажных солей. Растворяли сухие соли добавляя подкисленной воды и при помощи свежеприготовленного 1%-го раствора желатины осаждали оксид кремния, обжигали при температуре 920-950°C до постоянной массы и получили чистый оксид кварца. Из водной части пульпы фильтрованием отделяли сульфат кальция CaSO₄·nH₂O, сушили и обжигая при температуре 850-900°C получили ангидрит. Жидкую часть

фильтрата подвергали перекристаллизации и осаждали борную кислоту, фильтрованием отделяли, кальцинируя, получали чистую борную кислоту.

Полученные в процессе спекания концентрата боросиликатной руды продукты являются чистыми, что подтверждается проведенными химическими и физико-химическими исследованиями.

Пример: К 1 кг предварительно увлажненному концентрату боросиликатной руды приливают 350 г концентрированной серной кислоты, перемешивают загружая реакционную массу в реактор и нагревают до 130-150°C в течение 2 часа.

Пары кислоты и серный ангидрид, выделяющийся в результате спекания, конденсируют в обратном холодильнике и используют при водной обработке измельченного спека.

Полученная пульпа весом (~1430 г) с начало измельчают до порошка и подвергают водной обработке из расчета соотношения Т:Ж=1:10 при температуре 30-50°C в течение 30 мин. После окончании водной обработки пульпу промывают несколько раз для удаления сульфата кальция и получают кремнезем. Полученную кремнезем сушат, перемешивая с борной кислотой в соотношении 1:1 расплавляют при 850-900°C. Расплав растворяют в

водяной бане с раствором (1:2) соляной кислоты, раствор упаривают до получения влажных солей и растворяя подкисленной водой добавляя свежеприготовленного 1%-го раствора желатины осаждают оксид кремния, обжигают при 920-950°C до постоянной массы и получают чистый оксид кварца массой 471.47г. Жидкая часть отстаивают до полного осаждения сульфата кальция (гипса) и фильтруют с отделением гипса (нерастворимого остатка) масса которого составляет 780.90г, при этом получают фильтрат объемом 9.820 л с содержанием H_3BO_3 174.24 г.

Из фильтрата выкристаллизовывая, осаждают борную кислоту, разделяют его фильтрованием и кальцинируя получают сухую борную кислоту массой 169.61 г.

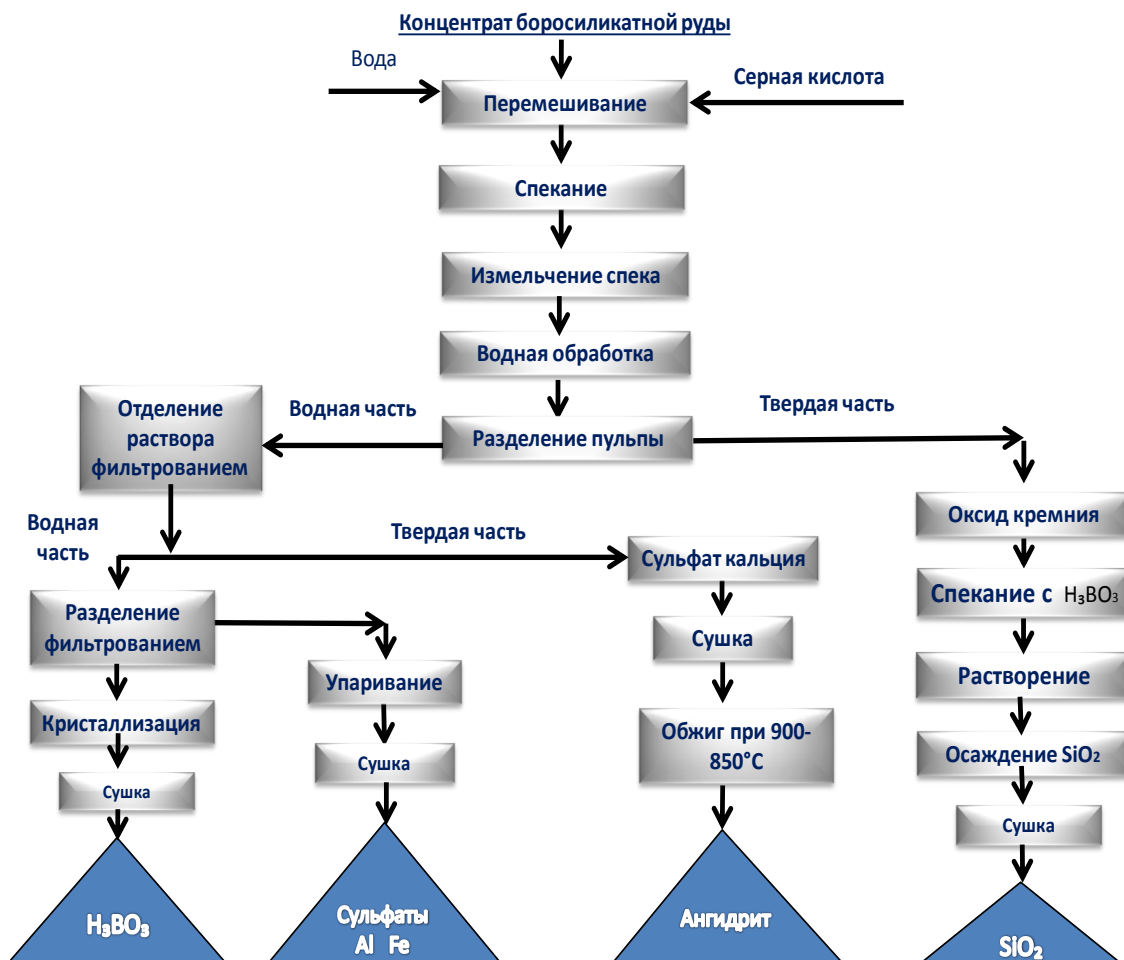
Таким образом, из 1000 г концентрата боросиликатной руды получают 169.61 г борную кислоту, 227.24г ангидрита, 127.12 г сульфаты полуторных оксидов, 471.47г оксида кремния.

Формула изобретения

Способ получения очищенного оксида кремния (кварца) и борной кислоты, включающий разложение боросиликатной руды, путем перемешивания с концентрированной серной кислотой и спекания, полученный спек измельчают до порошка и выщелачивают подкисленной водой, **отличающийся тем, что** в качестве сырья выбирают концентрат боросиликатной руды, массовое соотношение серной кислоты к концентрату составляет 0,35:1, спекание осуществляют при температуре 130-150°C в течении 2 часов, выщелачивание проводят при соотношении Т:Ж=1:10 до достижения конечной величины рН 5.5-6.0, пульпу разделяют фильтрованием, из жидкой

части фильтрата перекристаллизацией осаждают борную кислоту, фильтрованием отделяют, кальцинируя, получают чистую борную кислоту, полученную после промывки и разделения, твердую часть сушат и, расплавляя при температуре 850-900°C в присутствии борной кислоты, получают расплав, растворяя его в водной бане, осаждают кварц и, обжигая осадок при температуре 920°C, получают чистый оксид кремния (кварца), также из жидкой части фильтрата посредством сушки и обжига при температуре 800°C получают ангидрит.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ (КВАРЦА) И БОРНОЙ КИСЛОТЫ



Фиг.1

Компьютерный набор: Газиев М.